

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—32701

⑬ Int. Cl.³
H 01 C 7/04

識別記号

庁内整理番号
6918—5E

⑬ 公開 昭和56年(1981)4月2日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ サーミスタ組成物

⑯ 特 願 昭54—107121
⑯ 出 願 昭54(1979)8月24日
⑯ 発 明 者 秋谷実
東京都江戸川区西葛西7丁目16
番8号
⑯ 発 明 者 笠原昇
小平市上水南町539
⑯ 発 明 者 板尾征広
日野市百草999百草団地279—10
3

⑯ 発 明 者 石塚二三夫
船橋市二の宮2丁目41番5号
⑯ 発 明 者 加藤禎彦
船橋市古和釜町788番地60
⑯ 出 願 人 三井金属鉱業株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目
1番地1
⑯ 出 願 人 石塚電子株式会社
東京都江戸川区東小岩3丁目16
—7
⑯ 代 理 人 弁理士 山下稔平 外2名

明 細 書

1. 発明の名称 サーミスタ組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 元素成分としてコバルト5.0～7.0.0原子多、アルミニウム2.0～4.0.0原子多およびマンガン1.0.0～2.0.0原子多を含む酸化物結晶体からなるサーミスタ組成物。
- (2) 元素成分としてコバルト5.0～7.0.0原子多、アルミニウム2.0～4.0.0原子多およびマンガン1.0.0～2.0.0原子多の化合物混合物にイットリウム、タタン、クロム、鉄、ニッケル、プラセオジム等の遷移金属およびそれらの化合物の中から選ばれた1種又は2種以上を外剤で元素成分として0.5～6.0.0原子多添加した酸化物結晶体からなるサーミスタ組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はいわゆる中温域(300℃～1000℃)できわめて高感度で安定な特性を示すセラミック質サーミスタ組成物に関する

(1)

るものである。

サーミスタは一般に次式に示す抵抗-温度特性で表わされ、負の抵抗温度係数(以下B定数と称す)を有する抵抗体である。

$$R = R_0 \exp \left(\frac{B}{T} - \frac{B}{T_0} \right)$$

R = 温度T(K)の時の抵抗値

R₀ = 温度T₀(K)の時の抵抗値

B = サーミスタの抵抗温度係数(K)

これ等は、トランジスタ回路の温度補償、調圧器や暖房器などの家電製品の温度制御、フレーム検知、および温度測定など多くの分野で使用されるようになり、特に最近では250℃以上の温度域での使用に耐えしかも安定性の高い高感度のサーミスタが要求されている。

従来、一般に使用されているサーミスタは使用温度250℃以下のものが大半である。最近それ以上の温度で使用できるAl₂O₃系、Al₂O₃-MgO系およびZrO₂などのサーミスタ

(2)

が図示されているが抵抗値や B 定数などの特性値の変動係数(ばらつき)が大きいため、安定した製造ができなかつたり、高電圧電流負荷による抵抗変化率が大きく、寿命特性において劣っているなどの問題点がある。

本発明は以上の点に鑑みて使用温度 300°C ～ 1000°C において B 定数が大きく、抵抗値や B 定数などの特性値の変動係数が小さく、しかも寿命特性が優れたサーミスタ組成物を提供するものである。

本発明者等は、コバルト-アルミニウム-マンガン系の組成のうち特に焼結補助剤を用いないサーミスタ組成物について種々研究を行ない、以下の知見を得た。

即ち、元素成分としてコバルト $5.0\sim70.0$ 原子%、アルミニウム $2.0\sim40.0$ 原子%およびマンガン $10.0\sim92.0$ 原子%を混合し

(1) マンガンの焼結補助作用を利用し 1300°C ～ 1500°C に焼成すると、任意の抵抗値を持ち B 定数も比較的大きく、又これら

(2)

混合体にイットリウム、チタン、クロム、鉄、ニッケル、プラセオジウム等の遷移金属およびそれらの化合物の中から選ばれた1種又は2種以上を外剤で元素成分として $0.5\sim60.0$ 原子%添加した酸化物焼結体からなるサーミスタ組成物、である。

本発明において、コバルト 5.0 原子%以下、アルミニウム 2.0 原子%以下、マンガン 10.0 原子%以下及びコバルト 70.0 原子%以上、アルミニウム 40.0 原子%以上、マンガン 92.0 原子%以上においては抵抗値、 B 定数等の特性値の変動係数が大きくなり安定したサーミスタを得難く、又寿命特性も著しく悪くなる。

しかしコバルト $5.0\sim70.0$ 原子%、アルミニウム $2.0\sim40.0$ 原子%およびマンガン $10.0\sim92.0$ 原子%においては、 B 定数が 4000K 以上と大きく、しかも特性値の変動係数は小さく、且つ寿命特性が優れている。遷移金属、例えば、チタン、クロム、鉄、ニ

(3)

の特性値の変動係数が小さくかつ高価における長時間安定性のあるサーミスタを得る事が出来る。

(4) その中にイットリウム、チタン、クロム、鉄、ニッケル、プラセオジウム等の遷移金属およびそれらの化合物の中から選ばれた1種又は2種以上を外剤で元素成分として $0.5\sim60.0$ 原子%添加し、マンガンの焼結補助作用を利用し 1300°C ～ 1500°C に焼成する事により中温域(300°C ～ 1000°C)においてきわめて高感度かつ安定なサーミスタを得る事が出来る。

本発明は上記の知見に基づいて得られたものであつて、元素成分としてコバルト $5.0\sim70.0$ 原子%、アルミニウム $2.0\sim40.0$ 原子%およびマンガン $10.0\sim92.0$ 原子%を含む酸化物焼結体からなるサーミスタ組成物並びに、元素成分としてコバルト $5.0\sim70.0$ 原子%、アルミニウム $2.0\sim40.0$ 原子%およびマンガン $10.0\sim92.0$ 原子%の化合物

(4)

ニッケル、レアアースのイットリウム、プラセオジウム等およびそれらの化合物の中から選ばれた1種又は2種以上を外剤で元素成分として 0.5 原子%以下または 60.0 原子%以上加えると抵抗値の調整が著しく困難となり、特性値の変動係数が大きく寿命特性が劣る。

本発明のサーミスタが B 定数が大きく特性値の変動係数が小さくしかも寿命特性が優れている理由は、コバルトアルミニウム酸化物とコバルトマンガニズ酸化物の各々の結晶化が良好な為と、焼成により生じた四三酸化コバルトが上記結晶の粒界に生じている為である。又、各結晶粒子の粒径のパラッキが少く高価における経時変化が小さい為である。

本発明に使用する原料としては、コバルトは例えば酸化コバルト、炭酸コバルト、アルミニウムは酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、マンガンは酸化マンガン、炭酸マンガン等が挙げられる。また遷移金属は金属状物、酸化物、水酸化物、炭酸化物等がある。

(5)

本発明によるサーミスタ組成物は、上記の原料を用いて所定の組成範囲に入るように配合焼製したのち1300℃～1500℃に焼成する事により得られる。

サーミスタの形状としては、ビード形、ロッド形、ディスク形、ワッシャ形およびフレーク形等があり、本発明のサーミスタはこれ等のどの形状のサーミスタにも適している。

本発明によるサーミスタの抵抗値の変動係数は20%以下であり、B定数の変動係数はすべて5%以下であつていずれも著しく小さく安定した数値が可能である。

また本発明のサーミスタは温度450℃において直流10ミリワット印加での100時間後の抵抗変化率が3%以下であり、更に1000時間後の抵抗変化率が5%以下と小さく高電力電負荷特性においても著しく優れている。

以上の効果があるため、本発明のサーミスタ組成物は300℃～1000℃の温度範囲

(7)

このようにして得た各々のビード形サーミスタについて300℃および400℃の抵抗値を精密形ブリッジ抵抗計を用いて測定し、この温度間のB定数を算出して表-2に示した。

またサーミスタ100個製造した場合の抵抗値(300℃)およびB定数の変動係数を表-2に示した。

更に各サーミスタを450℃において10ミリワット印加した100時間および1000時間後の抵抗変化率

$$\frac{R_t - R_0}{R_0} \times 100\%$$

R_t : t時間後の抵抗値

R_0 : 出発時の抵抗値

を表-2に示した。

以上の結果から明らかなように、本発明によるサーミスタ組成物は、きわめて精度の高い抵抗特性を有し、B定数も大きくしかも寿命特性においても著しく優れている。

(9)

で使用出来るサーミスタを提供するものとして特許推奨される。

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明する。

実施例：

市販の試薬特級酸化銅1コバルト、水酸化アルミニウム、二酸化マンガン等を用いて表-1に示す所定の組成になるように所定量配合し、ボールミルにより10時間攪拌混合(純水使用)したのち脱水乾燥する。粉砕後アヤストリン20%溶液を約20%添加しペースト状に混練し、300ミクロンの網間隔に張つた2本の白金ロジウム網(網径50ミクロン)の上に混練したペーストを粒状に塗付して自然乾燥したのち空気雰囲気において1300℃～1500℃で2時間焼成することによりサーミスタが得られる。

上記のビード形サーミスタ素子をコパール糊にスポット溶接したのちガラス封入しビード形サーミスタとする。

(8)

表 - 1

試験 No	配 合 割 合 (原子 %)				焼成温度 (℃)
	Co	Al	Mo	その他 (外添原子 %)	
1	5.20	3.00	91.80	—	1400
2	12.55	16.95	70.50	—	1300
3	30.30	30.20	39.50	—	1300
4	45.45	29.13	25.42	—	1300
5	44.96	27.79	27.25	—	1300
6	44.49	26.48	29.03	—	1300
7	44.02	25.19	30.78	—	1300
8	41.84	19.15	39.03	—	1300
9	38.12	17.45	44.42	—	1400
10	50.40	38.50	11.10	—	1500
11	55.20	31.20	13.60	—	1300
12	63.30	26.40	10.30	—	1300
13	68.90	2.30	28.80	—	1300
14	46.45	31.90	21.65	Y 60.0	1500
15	46.45	31.90	21.65	Ti 30.0	1500
16	45.94	30.50	23.56	Cr 20.0	1500
17	45.94	30.50	23.56	Fe 35.0	1300
18	45.45	29.13	25.42	Fe 30.0	1300
19	31.92	20.46	47.61	Ni 9.0	1400
20	46.45	31.90	21.65	Pr 60.0	1400

(10)

表 - 2

試験 No	抵抗値 (Ω)		B 定数 (K)		抵抗変化率 (%)	
	300℃	変動係数 (%)	300℃~ 400℃	変動係数 (%)	100A _r	1000A _r
1	1.54×10^{-1}	16.9	4021	1.9	0.57	3.7
2	4.32×10^{-1}	15.7	4137	1.6	0.33	2.8
3	3.21×10^0	16.2	5825	7.4	0.41	3.5
4	7.57×10^0	11.4	7513	2.0	0.18	3.0
5	4.05×10^0	13.9	7099	0.4	0.98	1.2
6	2.52×10^0	6.4	7020	1.3	0.69	1.9
7	1.94×10^0	19.9	6855	1.0	0.94	3.0
8	4.44×10^0	17.4	6074	1.3	0.20	3.9
9	1.15×10^0	16.8	5409	1.5	0.52	3.3
10	1.52×10^0	17.0	8720	1.6	0.73	3.9
11	8.63×10^0	13.7	7937	1.7	0.92	3.7
12	6.72×10^0	15.2	9210	1.9	0.83	3.9
13	6.93×10^0	12.5	7846	1.1	0.72	2.4
14	1.80×10^0	9.5	8116	2.0	-3.0	-4.5
15	1.60×10^0	18.2	8015	1.9	-2.5	-3.9
16	1.20×10^0	15.5	7613	1.5	1.5	3.5
17	5.26×10^0	16.8	7204	1.7	1.8	4.8
18	8.37×10^0	13.5	7554	0.8	2.3	5.0
19	7.03×10^0	17.5	7127	1.2	1.6	3.4
20	2.80×10^0	19.2	6452	1.6	1.8	4.0

(11)